## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-214270

(43)Date of publication of application: 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C23C 16/40 H01L 21/31 // H01L 37/02

(21)Application number : 2000-020856

(71)Applicant: HORIBA LTD

(22)Date of filing:

28.01.2000

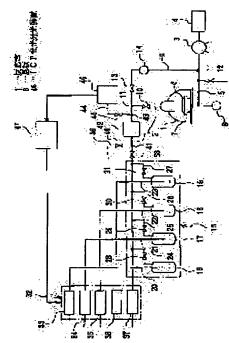
(72)Inventor: TOMITA KATSUHIKO

OKADA MASARU

## (54) METHOD FOR SYNTHESIZING PZT THIN FILM AND METHOD FOR SYNTHESIZING PLZT THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for securely synthesizing a PLZT thin film of a large area and high quality at the time of synthesizing a PLZT thin film onto a substrate of a large area such as an 8-inch Si substrate by controlling the composition of a PLZT thin film having a stoichiometric composition and also including prescribed values of La/(Pb+La) and Zr/(Ti+Zr) in a short time and also with high precision. SOLUTION: In the method for synthesizing a PZT thin film onto the surface of a substrate by an MOCVD method, the ratio of a plurality of organometallic gases which are the precursors of Pb, La, Zr and Ti composing the PZT thin film and to be fed to a reaction chamber is measured by an ICP mission-spectrometer before the start of CVD and/or in the process of CVD, and on the basis of the measurement result, the flow rates of the organometallic gases are individually controlled.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-214270 (P2001-214270A)

(43)公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I		テーマコート*(参考)
C 2 3 C	16/40	C 2 3 C	16/40	4K030
H01L	21/31	H01L	21/31 B	5 F 0 4 5
// H01L	37/02		37/02	

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)

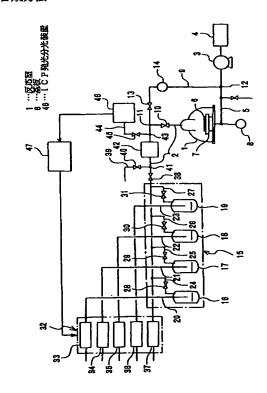
<del></del>		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
(21)出願番号	特願2000-20856(P2000-20856)	(71) 出願人 000155023
		株式会社堀場製作所
(22)出願日	平成12年1月28日(2000.1.28)	京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
		(72)発明者 冨田 勝彦
		京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2番地
		株式会社堀場製作所内
		(72)発明者 岡田 勝
		愛知県春日井市菅大臣町21番地
		(74)代理人 100074273
		弁理士 藤本 英夫
		Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA01 BA18 BA22
		BA42 EA01 FA10 HA15 JA05
		JA06 KA39 LA01 LA11
		5F045 AA04 AB31 AC07 EE12 GB08

### (54) 【発明の名称】 PZT薄膜の合成方法およびPLZT薄膜の合成方法

### (57)【要約】

かつ、所定のLa/(Pb+La)およびZェ/(Ti+Zェ)の値を含むPLZT薄膜の組成を短時間にかつ精度よく制御することにより、大面積かつ良質のPLZT薄膜を確実に合成する方法を提供することである。。【解決手段】 MOCVD法によって基板上にPZT薄膜を合成する方法において、PZT薄膜を構成するPb、La、Zェ、Tiの先駆体であり、反応室に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、ICP発光分光装置を用いて、CVDの開始前および/またはCVD中に測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにした。

【課題】 例えば8インチSi基板のように大面積の基板へのPLZT薄膜の合成に際して、化学量論組成で、



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 MOCVD法によって基板上にPZT薄膜を合成する方法において、PZT薄膜を構成するPb、Zr、Tiの先駆体であり、反応室に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、ICP発光分光装置を用いて、CVDの開始前および/またはCVD中に測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とするPZT薄膜の合成方法。

【請求項2】 MOCVD法によって基板上にPLZT 薄膜を合成する方法において、PLZT薄膜を構成する Pb、La、Zr、Tiの先駆体であり、反応室に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、ICP発光分光装置を用いて、CVDの開始前および/またはCVD中に測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とするPLZT薄膜の合成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、有機金属原料を 用いた化学気相成長法によって、PZT薄膜またはPL ZT薄膜を合成する方法に関する。

### [0002]

【従来の技術】PLZT〔(Pb, La)(Zr, Ti)O3]薄膜は、PbTiO3薄膜やPZT〔Pb(Zr, Ti)O3]薄膜などと同様に、焦電性、圧電性、強誘電性、電気光学効果などを有し、これらの特性を利用した赤外線センサ、圧電センサ、LSI不揮発性メモリなどが実用化されてきている。これらの電子デバイスへの応用に際し、PLZT薄膜の薄膜形成技術を確立することが最重要な課題であり、従来からスパッタ法、レーザアブレイション法、ゾル・ゲル法などの手法が試みられている。

【0003】前記スパッタ法やレーザアブレイション法などの物理的な手法では成膜速度が小さく、表面欠陥の生成や組成制御の困難性などの欠点がある。また、ゾル・ゲル法では、成膜操作が簡単で組成制御が容易であるが、膜質や段差被覆性(基板に凹凸があっても水平、垂直方向に均一膜厚を与える性質)に劣り、基板上に平滑な配向膜やエピタキシャル成長膜を形成しにくいといった欠点がある。

【OOO4】上述した各手法の欠点を解決するものとして、MOCVD(Metalorganic Chemical Vapor Deposition)法が期待されている。このMOCVD法は、原料となる複数の有機金属化合物(ソース原料)を有機金属ガスとして境を選がした。多元素を包含をである。PLZT薄膜のように、多元素を含む複合酸化膜を合成する場合、MOCVD法は、スパッタ法やレーザアブレイション法などの物理的成膜法とは、反応時に高エネルギー粒子を含まないため、きわめてマイルドな条件での成膜が可能である。また、基板上に平滑な配向膜やエピタキシャル膜を成長させることも可能であり、堆積速度もスパッタ法やレーザアブレイション法より大きいといった特長がある。

【0005】ところで、MOCVD法によってPLZT 薄膜を合成する場合、PLZT薄膜を構成するPb、La、Zr、Tiをそれぞれ含む有機金属化合物が出発原料(ソース原料)として使用される。一般に、ソース原料は、低温で大きい蒸気圧を有し、500~700℃の合成温度において、複数の有機金属ガスが基板表面で反応して薄膜を成長させるのが好ましい。基板からの輻射熱によって有機金属ガスが基板に到達する前に気相中で反応してしまい、酸化物の核(微粉体)が生成する現象を「気相核生成反応」といい、核生成反応が起こるような原料を使用すると、その核が膜中に混入して膜質を著しく劣化させることになる。

【0006】MOCVD法の特長の一つに、段差被覆性が良好であることが挙げられる。この性質は、薄膜を用いた高密度のLSI不揮発性メモリに応用する場合、他の方法にない利点である。この段差被覆性は、CVD原料の種類や基板温度、反応室内の圧力などの合成条件によっても変化することが知られている。

【0007】MOCVD法によってPLZT薄膜を合成する方法において、PLZT薄膜を構成するPb、La、Zr、Tiをそれぞれ含む有機金属化合物が気相中で核生成反応を起こさず、しかも段差被覆性に優れた原料を実験的に検討した結果を下記表1に示す。

[0008]

【表1】

CVD原料	融点	ソース温度	基板温度	均一核生	活性化エネルギー	安定性	段差被覆性
	(3)	(°C)	(°C)	成反応	(kcal/mol)		
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	-136	-15	450~650	_	18. 3(12, 5)	良	良
Pb(C11H100z)z	131	130	350~600	+	12.8	不良	不良
Ti(i-0C <sub>1</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	20	30	250~600	+	9. 9(7. 2)	良	不良
Ti (C11H19O2)2 Cl2	128. 5	130	650~750	+	35, 0	不良	不良
Ti(C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (i-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	123	90	450~650	_	19. 6	良	良
T i (C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80. 1	90	450~650	-	20. 7(13. 6)	良	良
Zr (C11H19O2)4	165	170	500~650	-	24. 0(18. 5)	良	良
Zr(t-0C4H <sub>8</sub> ).	25	35	250~550	+		不良	不良
				1			

500~650

# PLZT系薄膜のMOCVD原料の性質と評価

均一核生成反応、+:起る、-:起らない、活性化エネルギー:133 Pa,():667 Pa

175

【0009】ところで、PLZT薄膜の組成式は、一般に、 $(Pb_{1-y}La_y)$ ( $Zr_xTi_{1-x}$ ) $O_3$  で表され、化学量論組成の $(Pb_{1-y}La_y)$  /( $Zr_xTi_{1-x}$ )= 1 が必須であり、用途によって前記x およびy の値が任意に選ばれる。化学量論組成でないPLZT 薄膜は、誘電率、残留分極、抗電界といった電気的特性が悪く、実用的ではない。

260

La(C11H1:02);

【0010】そこで、目的とする組成のPLZT薄膜を得る一般的な方法として、PLZT薄膜の結晶化が起こる温度(550℃)より高い温度で固定し、反応室内の圧力を667Pa以下で一定にする。一方、PLZT薄膜を構成するPb、La、Zr、Tiの有機金属化合物の原料温度をそれぞれ設定された温度に一定に保ち、設定された流量のキャリアガス(例えばアルゴンガス)を各原料をそれぞれ収容した容器中に流すことによって、複数の有機金属ガスが混合したガス(有機金属混合ガス)を反応室内に供給することができる。この場合、有機金属混合ガスには、反応室に供給される前に所定量の酸素ガスが酸化剤として添加される。

【0011】上記の方法によって反応室内に供給された有機金属混合ガスは、サセプタ上の基板(例えば、Pt/SiO2/SiやPt/MgOなど)表面上で反応し、この基板表面上にPLZT薄膜が成長する。この合成されたPLZT薄膜の組成は、エネルギー分散型X線分析装置(EDX)などで測定され、所定の組成になっているか否かが判定される。

## [0012]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現実の問題として、上述のように合成条件を固定しても、PL

ZT薄膜の組成に変動が生ずる。特に、この組成変動は、ソース原料の交換時や装置洗浄などによる長時間の反応停止や、長時間運転によるソース原料の劣化時などに生ずる。また、PLZT薄膜の合成温度や反応室内の圧力など合成条件を変えるとPLZT薄膜の組成は大きく変動する。

良

良

(20.7)

【0013】一般に、MOCVD法は、スパッタ法やレーザアブレイション法に比較して堆積速度を大きくとれるという特長を有する。例えば、実験用の2インチSi基板を用いた場合、PLZT薄膜の堆積速度は、20nm/分とすることができ、電子デバイスで用いられるPLZT薄膜の膜厚200nmを得るには、10分の堆積時間を要する。そして、EDXによる組成分析に約10分程度要するので、組成変動の1回の修正作業を20分程度で行うことができ、比較的短時間で組成変動の修正を完了することができる。

【0014】しかしながら、PLZT薄膜の組成変動の修正の問題は、電子デバイス生産用の大面積基板(例えば8インチSi基板)上に堆積させる場合に大きな障害となる。すなわち、PLZT薄膜の合成条件が同じであれば、堆積速度は基板の直径の自乗に反比例して小さくなるから、8インチSi基板における堆積速度の1/16、すなわち、1.25nm/分となり、200nmのPLZT薄膜を得るのに160分の堆積時間を要することとなる。したがって、1回の組成変動の修正に170分といった長時間を要することになり、この点が実用化のネックとなっていた。

【0015】ところで、8インチSi基板に対応したP

LZT薄膜の合成において堆積速度を大きくする方法として、ソース原料の温度を高くして有機金属混合ガスの蒸気圧を大きくすることが考えられるが、過剰な高温はソース原料の早期劣化を招来する。また、キャリアガスの流量を増やすと反応室内の圧力を上げることになり逆効果となる。これらの改善手法では、PLZT薄膜の堆積速度を大きく、つまり、堆積時間を短縮することはできなかった。

【0016】この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、例えば8インチSi基板のように大面積の基板へのPLZT薄膜の合成に際して、化学量論組成で、かつ、所定のLa/(Pb+La)およびZr/(Ti+Zr)の値を含むPLZT薄膜の組成を短時間にかつ精度よく制御することにより、大面積かつ良質のPZT薄膜またはPLZT薄膜を確実に合成する方法を提供することである。

#### [0017]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1に係る発明では、MOCVD法によって基板上にPZT薄膜を合成する方法において、PZT薄膜を構成するPb、Zr、Tiの先駆体であり、反応室に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、ICP発光分光装置を用いて、CVDの開始前および/またはCVD中に測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0018】そして、請求項2に係る発明では、MOC VD法によって基板上にPLZT薄膜を合成する方法において、PLZT薄膜を構成するPb、La、Zr、Tiの先駆体であり、反応室に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、ICP発光分光装置を用いて、CVDの開始前および/またはCVD中に測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0019】この発明は、MOCVD法によって8インチSi基板のような大面積基板上に、例えばPLZT薄膜を合成する方法において、PLZT薄膜を構成するPb、La、Zr、Tiの先駆体である複数の有機金属ガスの混合比とPLZT薄膜における組成比との間には、1:1の対応性があることを見出し、これにしたがって、前記複数の有機金属ガスが混合された有機金属混合ガスをICP発光分光分析し、この分析結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたものである。

#### [0020]

【発明の実施の形態】この発明の実施の形態を、図面を 参照しながら説明する。図1は、この発明のPLZT薄 膜の合成方法を実施するためのMOCVD装置の構成の 一例を概略的に示すもので、この図において、1はPL ZT薄膜を形成させるための反応室で、その上流側は、 ガス供給路2(この構成の詳細は後述する)に接続さ れ、下流側は、吸引ポンプ3および排ガス処理部4を備 えたガス排出路5が接続されている。

【0021】前記反応室1は、その内部には、PLZT 薄膜を形成するための基板(例えばPt/SiO2/Si基板)6を載置しこれを所定の温度に加熱するためのフラットヒータ7が設けられるとともに、その内部が適宜のヒータ(図示していない)によって適宜の温度になるように加熱され、さらに、内部圧力が調整できるようにしてある。そして、8は反応室1内の圧力を検出する圧力計であり、9は反応室1をバイパスする流路で、反応室1の直ぐ上流側に介装される開閉弁10の上流側の点11とガス排出路5の吸引ポンプ3の上流側の点12との間に接続されており、開閉弁13と流量計14とを備えている。

【0022】前記ガス供給路2は、複数の有機金属ガス および酸化剤としての酸素ガスを混合した状態で反応室 1に供給するためのガスラインで、次のような部材が設 けられている。まず、15はソース原料気化部で、4種 類の有機金属ガスを発生する4つのソース原料気化器1 6~19からなる。各ソース原料気化器16~19に は、後述する表2に示すように、Pb (C2 H5)4、 La (C11H19O2) 3, Zr (C11H19O2) 4, T i (C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> がソース原料とし て収容されるとともに、キャリアガス(例えばアルゴン ガス)を導入するためのキャリアガス流路20~23お よびソース原料気化器16~19において前記ソース原 料が気化されて生成される、Pb、La、Zr、Tiを それぞれ含む有機金属ガスをガス供給路2にそれぞれ導 出するための有機金属ガス流路24~27が接続されて いる。また、28~31は、有機金属ガス流路24~2 7にそれぞれ設けられる開閉弁である。

【0023】そして、32はキャリアガス流量制御部で、キャリアガス流路20~23およびガス供給路2のそれぞれ上流側に介装される5つのマスフローコントローラ33~37は、詳細な図示は省略するが、それぞれ、気体流量センサ部と気体流量制御バルブとからなり、実際に流れるガス(この場合、アルゴンガス)の流量を測定し、この実測値が外部から与えられる設定値と等しくなるようにガス流量を制御する。なお、キャリアガス流路20~23およびガス供給路2の前記マスフローコントローラ33~37より上流側には、アルゴンガスボンベが設けられている。

【0024】また、38はガス供給路2のソース原料気化部15より下流側に設けられる開閉弁である。39はガス供給路2を流れる有機金属ガスに酸化剤として酸素ガスを導入する酸素導入路で、開閉弁40が設けられ、その上流側には酸素ボンベが設けられ、下流側は開閉弁38の下流の点41においてガス供給路2に接続されている。

【0025】さらに、42は酸素導入路38のガス供給路2への接続点41とガス供給路2の接続点11との間に設けられるガス混合部で、ガス供給路2を流れるPb、La、Zr、Tiをそれぞれ含む有機金属ガスと酸素ガスは、このガス混合部42において混合されて有機金属混合ガスとなり、これが反応室1に供給される。

【0026】ここまでの構成は、従来のPLZT薄膜を合成するためのMOCVD装置の構成と変わるところがない。この発明で用いるMOCVD装置は、次のように構成した点に特徴がある。

【0027】すなわち、ガス供給路2のガス混合部42と反応室1との間の点43に有機金属混合ガスをサンプリングするための流路44が接続され、このサンプリング流路44には開閉弁45を介してICP発光分光装置46は、有機金属混合ガスにおける複数の有機金属ガスの混合比を測定するもので、市販の装置を用いることができる。なお、前記ソース原料気化器16~19からICP発光分光装置46に至るサンプリング流路44をそれぞれ構成する配管は、その外周に例えばリボンヒータが巻設してあり、これによって例えば200℃に加熱され、ソース原料気化器16~19において気化によって生じた有機金属混合ガスが凝縮しないようにしてある。

【0028】そして、47は装置全体を制御する演算制御部で、例えばパソコン等のコンピュータよりなり、流量計14の出力やICP発光分光装置46による測定結果が入力されるとともに、各開閉弁10,13,28~31,38,40,45の開閉制御を行ったり、さらには、ICP発光分光装置46による測定結果に基づいて、キャリアガス流量制御部32の各マスフローコントローラ33~37に対して所定の制御信号を出力する機能を備えている。

【0029】なお、前記開閉弁10,13,28~3 1,38,40,45としては、例えば空気圧によって 駆動される自動弁が用いられる。

【0030】次に、上述のように構成されたMOCVD 装置を用いてPLZT薄膜を合成する方法の一例について説明する。まず、薄膜合成開始に際して、開閉弁10,40,45を閉じるとともに、開閉弁13,28~31,38を開き、吸引ポンプ3を動作させる。4つのソース原料気化器16~19内においては、Pb(C2H5)4、La(C11H19O2)3、Zr(C11H19O2)4、Ti(C11H19O2)2(OCH3)2といったソース原料が、それぞれ所定温度に加熱されることにより気化し、Pb、La、Zr、Tiをそれぞれ合む有機金属ガスが発生する。

【0031】前記状態で、マスフローコントローラ33~37を制御して、そのパルブを開くことにより、アル

ゴンガスがキャリアガスとしてソース原料気化器16~19に供給されるとともに、ガス供給路2を流れる。そして、ソース原料気化器16~19内の有機金属ガスがアルゴンガスによってガス供給路2に導出され、さらに、ガス供給路2を流れるアルゴンガスによってガス混合部42方向に流れる。

【0033】そして、前記ICP発光分光装置46によ る有機金属混合ガスにおける複数の有機金属ガスの混合 比の測定結果は、コンピュータ47に送られ、前記混合 比が予め設定されている所定値と比較され、混合比が所 定値と異なるときは、キャリアガス流量制御部32の各 マスフローコントローラ33~37に対して所定の制御 信号が出力される。この信号を受けた各マスフローコン トローラ33~37においては、気体流量制御バルブが 所定の開度となり、キャリアガスとしてのアルゴンガス 流量が調整される。そして、上述の手順で4つの有機金 **属ガスを発生させ、その有機金属混合ガスにおける複数** の有機金属ガスの混合比をICP発光分光装置46にお いて測定される。これらアルゴンガス流量の調整、有機・ 金属ガスの発生、ICP発光分光装置46における前記 混合比の測定といった作業は、混合比が予め設定されて いる所定値と等しくなるまで繰り返される。

【0034】前記混合比が所定値と等しくなると、開閉 弁45を閉じ、開閉弁10,38を開いて、有機金属混 合ガスを反応室1に送り込み、例えば650℃に加熱さ れている基板6上にPLZT薄膜を堆積させる。

【0035】ここで、この発明のPLZT薄膜の合成方法における各種の条件の一例を示すと、ソース原料気化器16~19にそれぞれ収容されるソース原料の種類やソース原料温度、ソース原料気化器16~19へのキャリアガス流量は、下記表2に示す通りである。

[0036]

【表2】

# PΖT系薄膜の合成条件

ソース原料	ソース温度 [℃]	キャリアガス 流 量 [mL/min]
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	<b>– 15</b>	80~120
La (C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Oz)s	175	20~40
Zr (C11H19O2)4	165	30~50
Ti (C11H1002)2(OCH3)2	9 0	30~50

全ガス流量 : 400[mL/min]. 酸素濃度: 50%

系の圧力 :665[Pa], 基板温度: 650[℃]

【0037】つまり、ソース原料気化器16~19へのキャリアガス流量を20~120mL/min、ガス供給路2を流れる全ガス流量を400mL/min、酸素添加する酸素ガスの量を全ガス流量の50%とし、反応室1内の圧力を約400Paとした。

【0038】そして、反応室1に酸素ガスとともに導入された有機金属混合ガスは、フラットヒータ7によって650℃に加熱された基板6上にPLZT薄膜として堆積させた。このPLZT薄膜の厚みが例えば200nmに達した後、これを反応室1から取り出し、PLZT薄膜の組成をEDXによって測定した。この組成の測定結果は、前述した1CP発光分光装置46による有機金属混合ガスの組成比と1:1で対応することがわかった。

【0039】また、従来、8インチといった大面積基板にPLZT薄膜を形成する場合、PLZT薄膜の組成変動の1回の修正に3時間も要していたが、この発明のPLZT薄膜の合成方法を用いることにより、僅か5分で修正を行えるようになった。

【0040】ところで、PLZT薄膜は、赤外線センサの検出素子としても利用することができるが、このような用途に用いるときは、PLZT薄膜は、2~5  $\mu$  mというようにかなりの厚みにする必要がある。このような、厚膜の合成には、前記時間より長時間を要するが、この発明の合成方法によれば、従来よりもはるかに短時間で修正並びに合成することができる。

【0041】上述の実施の形態においては、PLZT薄膜を構成するPb、La、Zr、Tiの先駆体であり、 反応室1に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、 CVDの開始前に測定するようにしていたが、これに代えて、前記混合比の測定を、CVD中、またはCVDの開始前および/CVD中に行うようにしてもよい。

【OO42】そして、上述の実施の形態においては、基板6上にPLZT薄膜を合成するものであったが、この発明はこれに限られるものではなく、基板6上にPZT薄膜を合成する場合にも同様に適用することができる。その場合、PZT薄膜は、Pb、Zr、Tiを含むものであるから、ソース原料気化器16~19のうち、ソース原料気化器17にソース原料を収容せず、アルゴンガスの給路も停止するようにすればよい。この場合、前記Pb、Zr、Tiを含む有機金属混合ガスの混合比の測定を、CVDの開始前および/またはCVD中に行うようにしてもよい。

### [0043]

【発明の効果】以上説明したように、この発明においては、MOCVD法によって基板上にPZT薄膜またはPLZT薄膜を合成する方法において、PZT薄膜またはPLZT薄膜を構成するPb、Zr、TiまたはPb、La、Zr、Tiの先駆体であり、反応室に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、ICP発光分光装置を用いて、CVDの開始前および/またはCVD中に測をし、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を固々に調整するようにしているので、例えば前記薄を8インチというような大きな基板上に形成する場合、従来においては、1回の組成修正に約3時間といった長時間を要していたが、この発明によれば、僅か5分というように非常に短縮することができるに至った。

【OO44】そして、この発明方法は、CVDの開始前の組成調整のみならず、長時間のCVD作業中においても、組成変動のモニタリングを容易に行うことができるから、前記PZT薄膜またはPLZT薄膜の組成変動に基づく電気的特性の変動や劣化を抑制することができる。

【0045】また、ソース原料としては、上記表2において例示したものの組み合わせに限られるものではなく、表1に示した各種のソース原料を組み合わせてもよ

く、このようにした場合においても、予め有機金属混合 ガスにおける有機金属ガスの混合比と薄膜の組成との関 係を求めておくことにより、この発明方法を有効に利用 することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明方法の実施に用いるMOCVD装置の 構成の一例を概略的に示す図である。

### 【符号の説明】

1…反応室、6…基板、46…ICP発光分光装置。

【図1】

